

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-024274

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

B09B 3/00

C08J 11/00

(21)Application number : 08-183246

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO
LTD

(22)Date of filing : 12.07.1996

(72)Inventor : GOTO JUNYA
OTORI TOSHIYUKI
ARAI KUNIO

(54) METHOD FOR DECOMPOSING AND RECYCLING THERMOSETTING RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating the industrial and domestic waste discarded in large quantities, especially the thermosetting plastics contained in the waste in great quantities and supposed to be recycled, at a high rate and recovering low to medium molecular weight compds.

SOLUTION: A thermosetting resin is hydrolyzed and/or thermally decomposed with the supercritical water or subcritical water mixed with a base to $\leq 2\%$ base concn. or mixed with an acid to $\leq 2\%$ acid concn. as a reaction solvent. A low to medium molecular weight compd. thus obtained is used in the synthesis of a thermosetting resin.

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The decomposition approach of the thermosetting resin characterized by hydrolyzing and/or pyrolyzing thermosetting resin by using supercritical water or subcritical water as a reaction solvent.

[Claim 2] The decomposition approach of the thermosetting resin according to claim 1 which is one sort chosen from the group which thermosetting resin becomes from phenol resin, an epoxy resin, polyimide resin, an unsaturated polyester resin, and melamine resin, or two sorts or more.

[Claim 3] The decomposition approach of the thermosetting resin according to claim 1 or 2 performed by adding a base so that it may become 2% or less of base concentration in supercritical water or subcritical water.

[Claim 4] The decomposition approach of the thermosetting resin according to claim 1 or 2 performed by adding an acid so that it may become 2% or less of acid concentration in supercritical water or subcritical water.

[Claim 5] The recycle approach of thermosetting resin of using the obtained low molecular weight compound for thermosetting resin composition after hydrolyzing and/or pyrolyzing thermosetting resin, using supercritical water or subcritical water as a reaction solvent.

[Claim 6] The recycle approach of the thermosetting resin according to claim 5 which is one sort chosen from the group which thermosetting resin becomes from phenol resin, an epoxy resin, polyimide resin, an unsaturated polyester resin, and melamine resin, or two sorts or more.

[Claim 7] The recycle approach of the thermosetting resin according to claim 5 or 6 performed by adding a base so that it may become 2% or less of base concentration in supercritical water or subcritical water.

[Claim 8] The recycle approach of the thermosetting resin according to claim 5 or 6 performed by adding an acid so that it may become 2% or less of acid concentration in supercritical water or subcritical water.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach that the thermosetting plastic it has been supposed that recycle is impossible of thermosetting plastic is processed in large quantities at a high speed, and low [reusable] - inside molecule useful compounds can be collected, being contained in large quantities in the industry and the domestic wastes discarded in large quantities, especially these trash.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the trash of thermoplastics, such as a vinyl chloride and polystyrene, has so far been reproduced as a plastics raw material, once it hardens thermosetting plastic, since it does not soften and fuse with heat, the hardening object is unreproducible as a plastics raw material. It has been supposed from this that it is not recyclable of thermosetting plastic. However, that there are not softening and melting by the heat of thermosetting plastic has followed under [with "strong" reinforcement with high thermal resistance] the goodness of this ingredient.

[0003] Recently, taking advantage of the heatproof of this hardening object, the strength property, etc., the technique of using that grinding object as a filler of various ingredient and products etc. is developed (thermosetting resin, Vol.15No.2 (1994) p.18-24). For example, the sprue runner who arises in case the general-purpose phenolic molding compound which uses organic fillers, such as wood flour, as reuse to the ingredient of the same kind as a recycle filler is fabricated is pulverized by 150-250 meshes with a grinder. The approach of using as a recycle filler of an ingredient of the same kind and the scrap wood produced as the aggregate of road surface pavement material at the time of shaping of a thermosetting molding material are ground. Although mix the abandonment rubber chip from this, a waste tire, etc., it mixes with a resin binder by using this mixture as the aggregate, it puts into a mold and pressurization, the approach of heating and fabricating a block, and the approach of using it as refuse-derived fuel and activated carbon further are also indicated While all have limitation in the class and application of thermosetting resin trash as a raw material, there is economical difficulty and it has come to spread broadly.

[0004] The approach of using the water of a supercritical condition or a subcritical state as a solvent, and on the other hand, hydrolyzing and/or pyrolyzing it alternatively as the waste treatment approach, about thermoplastics, is proposed (JP,5-31000,A). By this approach, although hydrolysis or the pyrolytic process of thermoplastics, such as a cellulose, a chitin, chitosan, nylon, polyester, and

polystyrene, is examined, the difficult thermosetting resin of hydrolysis and a pyrolysis is not examined at all. Thus, being discarded in large quantities, the difficult thermosetting resin of recycle is disassembled more efficiently, and although to collect and reuse a useful low molecular weight compound is desired widely, it is not realizable.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order that this invention might solve the trouble that recycle of thermosetting resin is very difficult, it was made as a result of various examination, and the thermosetting plastic it has been supposed that recycle is impossible of thermosetting plastic while the place made into the purpose is included in large quantities in the industry and the domestic wastes discarded in large quantities, especially these trash processes in large quantities at a high speed, and the approach of collecting and recycling low [reusable] - an inside molecular compound offers.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The decomposition approach of the thermosetting resin characterized by this invention hydrolyzing and/or pyrolyzing thermosetting resin by using supercritical water or subcritical water as a reaction solvent, or after pyrolyzing. It is the recycle approach of thermosetting resin of using low [which was obtained] - an inside molecular compound for thermosetting resin composition. Thermosetting resin Phenol resin, an epoxy resin, polyimide resin, They are the decomposition approach of the aforementioned thermosetting resin which is one sort chosen from the group which consists of an unsaturated polyester resin and melamine resin, or two sorts or more, or the recycle approach of thermosetting resin. Carry out by adding a base so that it may become 2% or less of base concentration in supercritical water or subcritical water. It is the decomposition approach of the aforementioned thermosetting resin, or the recycle approach of thermosetting resin, and they are the decomposition approach of the aforementioned thermosetting resin performed by adding an acid so that it may become 2% or less of acid concentration in supercritical water or subcritical water, or the recycle approach of thermosetting resin.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The supercritical water used by this invention is non-condensable high density water beyond critical temperature and the critical pressure. If supercritical water is used as a solvent, change intermolecular distance (consistency) continuously by making temperature or a pressure into a manipulated variable, will relate the solvent function according to the actuation purpose with an intermolecular interaction, can adjust, two or more solvent functions with a single solvent will be made to discover, and it will get. Since thermal motion is still more

dominant as compared with a liquid solvent, it has the description that the viscosity of a solvent is small, and a diffusion coefficient is large, and thermal conductivity is large as compared with a gaseous phase. To usual water being about 80, at 500 degrees C, since supercritical water falls to about 2, it shows the property of the nonpolar matter, and also about the dielectric constant which is another important property concerning a dissolution property, it can serve as a good solvent to a nonpolar organic substance. Moreover, in this invention, it can also carry out not using supercritical water but using subcritical water.

[0008] By using this supercritical water or subcritical water as a solvent of hydrolysis, it is thought that the decomposition to a phenols monomer is attained also about the thermosetting resin made difficult [decomposition like phenol resin]. Moreover, from the phenols monomer obtained as a result of decomposition, hydrolysis is a main reaction and, as for a decomposition reaction, a pyrolysis is considered to be side reaction. although what is necessary is just to adjust temperature and a pressure appropriately in the temperature of 180–1000 degrees C, and the range of pressure 2–100MPa in carrying out this invention -- desirable -- the temperature of 200–700 degrees C, and a pressure -- they are the temperature of 240–480 degrees C, and the range of pressure 6–60MPa still more preferably four to 60 MPa.

[0009] Although the thermosetting resin which can be disassembled by this invention is represented with phenol resin, an epoxy resin, polyimide resin, an unsaturated polyester resin, melamine resin, etc., it contains all the thermosetting resin except said. The decomposition reaction in this invention does not add a base or an acid, ** advances effectively, and it is also effective in the water of a supercritical condition or a subcritical state to add a base or an acid by 2% or less of concentration. In consideration of the addition effectiveness, after treatment, etc., more desirable addition concentration is 0.2% or less. In this invention, after hydrolyzing and/or pyrolyzing thermosetting resin, using the water of a supercritical condition or a subcritical state as a solvent, low [which was obtained] – an inside molecular compound can be used for thermosetting resin composition.

[0010]

[Example] Drawing 1 is a flow chart which shows each process of the example of this invention. Next, although the example of this invention is explained to a detail, this invention is not limited to the following examples.

[0011] As [example 1] thermosetting resin use product trash, epoxy resin mold goods (pitch an average of 50%) were used. Crushing of about 10kg of the mold goods was carried out, and it considered as the overall diameter of about 2mm or less. The crushing object of mold goods was thrown in having put 50l. of **** into the 100l. proof-pressure reaction vessel, and fully agitating. After fully agitating this

and making it the shape of a slurry, the reaction vessel was heated quickly and internal temperature internal pressure was raised to 400 degrees C and 35MPa. After maintaining for 30 minutes at 400 degrees C, the reaction vessel was cooled and it returned to ordinary temperature ordinary pressure. As a result of analysis, it is base materials other than a pitch which carries out classification separation of this reaction solution using the filter of 40 meshes, and do not pass along this, and it was reused or discarded. As a result of analysis, it was the undecomposed residue which furthermore carries out classification separation of this reaction solution using the filter of 200 meshes, and does not pass along this, and it collected these and fed them back to the raw material for trash decomposition. Thus, as remaining reaction solutions which carried out classification separation of the suspended matter, the water solution which contains a phenols monomer 8% was obtained. Solvent extraction of this was carried out with the existing technique, and the rough phenols monomer was obtained. When composition of an epoxy resin was tried with the existing technique using the obtained rough phenols monomer, the case where the usual phenols monomer is used, and the epoxy resin to which a property does not change at all were obtained. On the other hand, the remaining reaction solutions which carried out solvent extraction of the phenols monomer contained about 500PPM phenols monomer. By carrying out activated sludge treatment for this with the existing technique, the phenols monomer content could be set to 0.1PPM or less, and it emitted as wastewater.

[0012] Epoxy resin mold goods (pitch an average of 50%) were used as thermosetting resin use product trash like the [example 2] example 1. Crushing of about 10kg of the mold goods was carried out, and it considered as the overall diameter of about 2mm or less. The crushing object of mold goods was thrown in having put 50l. of ****, and 500g of sodium hydroxides into the 100l. proof-pressure reaction vessel, and fully agitating. After fully agitating this and making it the shape of a slurry, the reaction vessel was heated quickly and internal temperature internal pressure was raised to 400 degrees C and 35MPa. After maintaining for 30 minutes at 400 degrees C, the reaction vessel was cooled and it returned to ordinary temperature ordinary pressure. As a result of analysis, it is base materials other than a pitch which carries out classification separation of this reaction solution using the filter of 40 meshes, and do not pass along this, and it was reused or discarded. As a result of analysis, it was the undecomposed residue which furthermore carries out classification separation of this reaction solution using the filter of 200 meshes, and does not pass along this, and it collected these and fed them back to the raw material for trash decomposition. Thus, as remaining reaction solutions which carried out classification separation of the suspended matter, the water solution which contains a phenols monomer 10% was obtained. Solvent extraction of this was carried out with the

existing technique, and the rough phenols monomer was obtained. When composition of an epoxy resin was tried with the existing technique using the obtained rough phenols monomer, the case where the usual phenols monomer is used, and the epoxy resin to which a property does not change at all were obtained. On the other hand, the remaining reaction solutions which carried out solvent extraction of the phenols monomer contained about 500PPM phenols monomer. By carrying out activated sludge treatment for this with the existing technique, the phenols monomer content could be set to 0.1PPM or less, and it emitted as wastewater.

[0013] Epoxy resin mold goods (pitch an average of 50%) were used as thermosetting resin use product trash like the [example 3] example 1. Crushing of about 10kg of the mold goods was carried out, and it considered as the overall diameter of about 2mm or less. The crushing object of mold goods was thrown in having put 50l. of ****, and 500g of hydrochloric acids into the 100l. proof-pressure reaction vessel, and fully agitating. After fully agitating this and making it the shape of a slurry, the reaction vessel was heated quickly and internal temperature internal pressure was raised to 400 degrees C and 35MPa. After maintaining for 30 minutes at 400 degrees C, the reaction vessel was cooled and it returned to ordinary temperature ordinary pressure. As a result of analysis, it is base materials other than a pitch which carries out classification separation of this reaction solution using the filter of 40 meshes, and do not pass along this, and it was reused or discarded. As a result of analysis, it was the undecomposed residue which furthermore carries out classification separation of this reaction solution using the filter of 200 meshes, and does not pass along this, and it collected these and fed them back to the raw material for trash decomposition. Thus, as remaining reaction solutions which carried out classification separation of the suspended matter, the water solution which contains a phenols monomer 10% was obtained. Solvent extraction of this was carried out with the existing technique, and the rough phenols monomer was obtained. When composition of an epoxy resin was tried with the existing technique using the obtained rough phenols monomer, the case where the usual phenols monomer is used, and the epoxy resin to which a property does not change at all were obtained. On the other hand, the remaining reaction solutions which carried out solvent extraction of the phenols monomer contained about 500PPM phenols monomer. By carrying out activated sludge treatment for this with the existing technique, the phenols monomer content could be set to 0.1PPM or less, and it emitted as wastewater.

[0014] As [example 4] thermosetting resin use product trash, phenol resin mold goods (pitch an average of 50%) were used. Crushing of about 10kg of the mold goods was carried out, and it considered as the overall diameter of about 2mm or less. The crushing object of mold goods was thrown in having put 50l. of **** into the 100l. proof-pressure reaction vessel, and fully agitating. After fully agitating this

and making it the shape of a slurry, the reaction vessel was heated quickly and internal temperature internal pressure was raised to 400 degrees C and 35MPa. After maintaining for 30 minutes at 400 degrees C, the reaction vessel was cooled and it returned to ordinary temperature ordinary pressure. As a result of analysis, it is base materials other than a pitch which carries out classification separation of this reaction solution using the filter of 40 meshes, and do not pass along this, and it was reused or discarded. As a result of analysis, it was the undecomposed residue which furthermore carries out classification separation of this reaction solution using the filter of 200 meshes, and does not pass along this, and it collected these and fed them back to the raw material for trash decomposition. Thus, as remaining reaction solutions which carried out classification separation of the suspended matter, the water solution which contains a phenols monomer 3% was obtained. Solvent extraction of this was carried out with the existing technique, and the rough phenols monomer was obtained. When composition of phenol resin was tried with the existing technique using the obtained rough phenols monomer, the case where the usual phenols monomer is used, and the phenol resin to which a property does not change at all were obtained. On the other hand, the remaining reaction solutions which carried out solvent extraction of the phenols monomer contained about 500PPM phenols monomer. By carrying out activated sludge treatment for this with the existing technique, the phenols monomer content could be set to 0.1PPM or less, and it emitted as wastewater.

[0015]

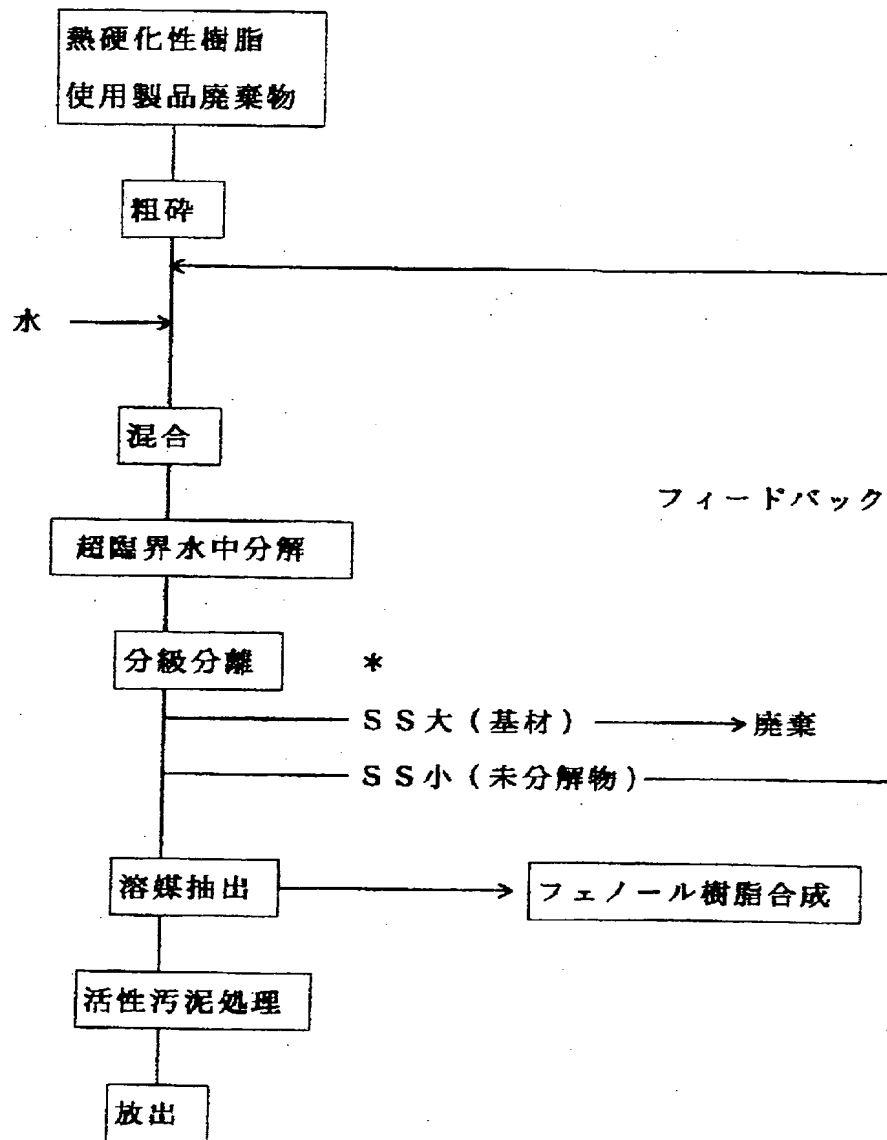
[Effect of the Invention] In this invention, after disassembling the thermosetting resin which was the difficulty of recycle conventionally by using supercritical water or subcritical water as a reaction solvent, the obtained low molecular weight compound can be used for thermosetting resin composition, and thermosetting resin can be recycled.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the flow chart which shows each process of the example of this invention.

本発明の概略を示すフローチャート



* S S : SUSPENDED SOLID

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 10-24274

(43)公開日 平成10年(1998)1月27日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 9 B 3/00			B 0 9 B 3/00 3 0 4 P	
C 0 8 J 11/00	C F B		C 0 8 J 11/00 C F B	
			B 0 9 B 3/00 3 0 3 E	

審査請求 未請求 請求項の数 8

O L

(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-183246

(22)出願日 平成8年(1996)7月12日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 後藤 純也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72)発明者 大鳥 利行

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72)発明者 新井 邦夫

仙台市太白区富沢3-4-6

(54)【発明の名称】熱硬化性樹脂の分解方法及びリサイクル方法

(57)【要約】

【課題】 大量に廃棄されている産業・家庭廃棄物、特にこれらの廃棄物中に大量に含まれていながらリサイクルが出来ないとされてきた熱硬化性プラスチックを高速に大量に処理して再利用可能な低～中分子化合物を回収しリサイクルできる方法を提供する。

【解決手段】 熱硬化性樹脂を、超臨界水又は亜臨界水を反応溶媒として加水分解及び／又は熱分解することを特徴とする熱硬化性樹脂の分解方法又は熱分解した後、得られた低～中分子化合物を熱硬化性樹脂合成に用いる熱硬化性樹脂のリサイクル方法であり、特に超臨界水又は亜臨界水に2%以下の塩基濃度になるように塩基を添加して行う、又は超臨界水又は亜臨界水に2%以下の酸濃度になるように酸を添加して行うとより効果的である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱硬化性樹脂を、超臨界水又は亜臨界水を反応溶媒として加水分解及び／又は熱分解することを特徴とする熱硬化性樹脂の分解方法。

【請求項 2】 熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂よりなる群から選択された 1 種又は 2 種以上である請求項 1 記載の熱硬化性樹脂の分解方法。

【請求項 3】 超臨界水又は亜臨界水に 2 % 以下の塩基濃度になるように塩基を添加して行う請求項 1 又は 2 記載の熱硬化性樹脂の分解方法。

【請求項 4】 超臨界水又は亜臨界水に 2 % 以下の酸濃度になるように酸を添加して行う請求項 1 又は 2 記載の熱硬化性樹脂の分解方法。

【請求項 5】 熱硬化性樹脂を、超臨界水又は亜臨界水を反応溶媒として用いて加水分解及び／又は熱分解した後、得られた低分子化合物を熱硬化性樹脂合成に用いる熱硬化性樹脂のリサイクル方法。

【請求項 6】 熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂よりなる群から選択された 1 種又は 2 種以上である請求項 5 記載の熱硬化性樹脂のリサイクル方法。

【請求項 7】 超臨界水又は亜臨界水に 2 % 以下の塩基濃度になるように塩基を添加して行う請求項 5 又は 6 記載の熱硬化性樹脂のリサイクル方法。

【請求項 8】 超臨界水又は亜臨界水に 2 % 以下の酸濃度になるように酸を添加して行う請求項 5 又は 6 記載の熱硬化性樹脂のリサイクル方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大量に廃棄されている産業・家庭廃棄物、特にこれらの廃棄物中に大量に含まれていながらリサイクルが出来ないとされてきた熱硬化性プラスチックを高速に大量に処理して再利用可能な低～中分子有用化合物を回収できる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル、ポリスチレン等の熱可塑性プラスチックの廃棄物はこれまでもプラスチック原料として再生されてきたが、熱硬化性プラスチックは一旦硬化すると、熱により軟化・溶融しないためその硬化体はプラスチック原料として再生できない。このことより熱硬化性プラスチックはリサイクル出来ないとされてきた。しかし、熱硬化性プラスチックの熱による軟化・溶融がないことがこの材料の良さの「耐熱性が高い、強度が強い」の元ともなっている。

【0003】最近では、この硬化体の耐熱、強度特性等を生かし、その粉碎物は各種材料・製品の充填材等として利用する技術が開発されている（熱硬化性樹脂、Vol. 15No.2(1994) p.18-24）。例えば、リサイクルフィラ

ーとしての同種材料への再利用として木粉等の有機フィラーを使用する汎用フェノール樹脂成形材料を成形する際に生ずるスプル・ランナーは粉碎機で 150～250 メッシュに微粉碎され、同種材料のリサイクルフィラーとして利用する方法、路面舗装材の骨材として熱硬化性成形材料の成形時に生ずる廃材を粉碎し、これと廃タイヤ等からの廃棄ゴムチップを混合し、この混合物を骨材として樹脂バインダーと混合し、型に入れて加圧・加熱してブロックを成形する方法、更に固化燃料、活性炭として使用する方法も記載されているが、いずれも原料としての熱硬化性樹脂廃棄物の種類及び用途に限定があるとともに、経済的困難性もあり幅広く普及するには至っていない。

【0004】一方、熱可塑性樹脂については、廃棄物処理方法として、超臨界状態又は亜臨界状態の水を溶媒として用いて選択的に加水分解及び／又は熱分解する方法が提案されている（特開平 5-31000 号公報）。この方法では、セルロース、キチン、キトサン、ナイロン、ポリエステル、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂の加水分解又は熱分解方法について検討されているが、加水分解、熱分解の困難な熱硬化性樹脂についてはなんら検討されていない。このように大量に廃棄されていながら、リサイクルの困難な熱硬化性樹脂をより効率的に分解して有用な低分子化合物を回収し再利用することが広く望まれているが実現できていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱硬化性樹脂のリサイクルが極めて困難であるという問題点を解決するため種々の検討の結果なされたもので、その目的とするところは大量に廃棄されている産業・家庭廃棄物、特にこれらの廃棄物中に大量に含まれていながらリサイクルが出来ないとされてきた熱硬化性プラスチックを高速に大量に処理して再利用可能な低～中分子化合物を回収しリサイクルできる方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱硬化性樹脂を、超臨界水又は亜臨界水を反応溶媒として加水分解及び／又は熱分解することを特徴とする熱硬化性樹脂の分解方法又は熱分解した後、得られた低～中分子化合物を熱硬化性樹脂合成に用いる熱硬化性樹脂のリサイクル方法であり、熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂よりなる群から選択された 1 種又は 2 種以上である前記の熱硬化性樹脂の分解方法又は熱硬化性樹脂のリサイクル方法であり、超臨界水又は亜臨界水に 2 % 以下の塩基濃度になるように塩基を添加して行う、前記の熱硬化性樹脂の分解方法又は熱硬化性樹脂のリサイクル方法であり、超臨界水又は亜臨界水に 2 % 以下の酸濃度になるように酸を添加して行う、前記の熱硬化性樹脂の分解方法又は熱硬化性樹脂のリサイクル方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で用いる超臨界水は臨界温度及び臨界圧力を越えた非凝縮性高密度水である。超臨界水を溶媒として使用すると、温度或いは圧力を操作変数として分子間距離（密度）を連続的に変化させ、操作目的に応じた溶媒機能を分子間相互作用と関連させて調整でき、単一の溶媒で複数の溶媒機能を発現させうる。さらに液体溶媒と比較して熱運動が支配的なことから、溶媒の粘度が小さく、拡散係数が大きく、また気相に比較して熱伝導率は大きいという特徴を有する。溶解特性に係わるもう一つの重要な特性である誘電率についても、通常の水が約80であるのに対し、超臨界水は500℃では約2まで低下するため非極性物質の性質を示し、非極性有機物質に対する良好な溶媒となりうる。また、本発明では超臨界水でなく亜臨界水を用いて行うこともできる。

【0008】この超臨界水又は亜臨界水を加水分解の溶媒として用いることによって、フェノール樹脂のような分解困難とされてきた熱硬化性樹脂についてもフェノール類モノマーへの分解が可能となるものと考えられる。また分解の結果得られるフェノール類モノマーから、分解反応は加水分解が主反応であり熱分解が副反応であるものと考えられる。本発明を実施するにあたり、温度180～1000℃、圧力2～100MPaの範囲で温度及び圧力を適切に調整すればよいが、好ましくは温度200～700℃、圧力4～60MPa、さらに好ましくは温度240～480℃、圧力6～60MPaの範囲である。

【0009】本発明で分解することのできる熱硬化性樹脂は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂等で代表されるが、前記以外の熱硬化性樹脂の全てを含むものである。本発明における分解反応は塩基もしくは酸を添加せずとも効果的に進行するが、超臨界状態又は亜臨界状態の水に塩基もしくは酸を2%以下の濃度で添加することも有効である。その添加効果及び後処理等を考慮してより好ましい添加濃度は0.2%以下である。本発明では、熱硬化性樹脂を、超臨界状態又は亜臨界状態の水を溶媒として用いて加水分解及び／又は熱分解した後、得られた低～中分子化合物を熱硬化性樹脂合成に用いることができる。

【0010】

【実施例】図1は本発明の実施例の各工程を示すフローチャートである。次に本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0011】【実施例1】熱硬化性樹脂使用製品廃棄物として、エポキシ樹脂成形品（樹脂分 平均50%）を用いた。成形品約10kgを粗砕し最大径約2mm以下とした。100リットル耐圧反応釜に、水約50リットルを入れ十分に攪拌しながら成形品の粗砕物を投入し

た。これを十分に攪拌しスラリー状にした後、反応釜を急速に加熱し内温内圧を400℃、35MPaまで上昇させた。400℃で30分間保った後反応釜を冷却して常温常圧に戻した。この反応溶液を40メッシュのフィルターを用いて分級分離し、これを通らないものは、分析の結果、樹脂分以外の基材であり、再利用あるいは廃棄した。さらにこの反応溶液を200メッシュのフィルターを用いて分級分離し、これを通らないものは、分析の結果、未分解物であり、これを回収して廃棄物分解用原料にフィードバックした。このように浮遊物を分級分離した残りの反応溶液として、フェノール類モノマーを8%含む水溶液が得られた。これを既存の技術により溶媒抽出して粗フェノール類モノマーを得た。得られた粗フェノール類モノマーを用いて既存の技術によりエポキシ樹脂の合成を試みたところ、通常フェノール類モノマーを用いた場合と全く特性の変わらないエポキシ樹脂が得られた。一方、フェノール類モノマーを溶媒抽出した残りの反応溶液は、約500PPMのフェノール類モノマーを含有していた。これを既存の技術により活性汚泥処理をすることにより、フェノール類モノマー含有量を0.1PPM以下にすることが出来、排水として放出した。

【0012】【実施例2】実施例1と同様に、熱硬化性樹脂使用製品廃棄物として、エポキシ樹脂成形品（樹脂分 平均50%）を用いた。成形品約10kgを粗砕し最大径約2mm以下とした。100リットル耐圧反応釜に、水約50リットル及び水酸化ナトリウム500gを入れ十分に攪拌しながら成形品の粗砕物を投入した。これを十分に攪拌しスラリー状にした後、反応釜を急速に加熱し内温内圧を400℃、35MPaまで上昇させた。400℃で30分間保った後反応釜を冷却して常温常圧に戻した。この反応溶液を40メッシュのフィルターを用いて分級分離し、これを通らないものは、分析の結果、樹脂分以外の基材であり、再利用あるいは廃棄した。さらにこの反応溶液を200メッシュのフィルターを用いて分級分離し、これを通らないものは、分析の結果、未分解物であり、これを回収して廃棄物分解用原料にフィードバックした。このように浮遊物を分級分離した残りの反応溶液として、フェノール類モノマーを10%含む水溶液が得られた。これを既存の技術により溶媒抽出して粗フェノール類モノマーを得た。得られた粗フェノール類モノマーを用いて既存の技術によりエポキシ樹脂の合成を試みたところ、通常フェノール類モノマーを用いた場合と全く特性の変わらないエポキシ樹脂が得られた。一方、フェノール類モノマーを溶媒抽出した残りの反応溶液は、約500PPMのフェノール類モノマーを含有していた。これを既存の技術により活性汚泥処理をすることにより、フェノール類モノマー含有量を0.1PPM以下にすることが出来、排水として放出した。

【0013】【実施例3】実施例1と同様に、熱硬化性樹脂使用製品廃棄物として、エポキシ樹脂成形品（樹脂分 平均50%）を用いた。成形品約10kgを粗碎し最大径約2mm以下とした。100リットル耐圧反応釜に、水約50リットル及び塩酸500gを入れ十分に攪拌しながら成形品の粗碎物を投入した。これを十分に攪拌しスラリー状にした後、反応釜を急速に加熱し内温内圧を400℃、35MPaまで上昇させた。400℃で30分間保った後反応釜を冷却して常温常圧に戻した。この反応溶液を40メッシュのフィルターを用いて分級分離し、これを通らないものは、分析の結果、樹脂分以外の基材であり、再利用あるいは廃棄した。さらにこの反応溶液を200メッシュのフィルターを用いて分級分離し、これを通らないものは、分析の結果、未分解物であり、これを回収して廃棄物分解用原料にフィードバックした。このように浮遊物を分級分離した残りの反応溶液として、フェノール類モノマーを10%含む水溶液が得られた。これを既存の技術により溶媒抽出して粗フェノール類モノマーを得た。得られた粗フェノール類モノマーを用いて既存の技術によりエポキシ樹脂の合成を試みたところ、通常フェノール類モノマーを用いた場合と全く特性の変わらないエポキシ樹脂が得られた。一方、フェノール類モノマーを溶媒抽出した残りの反応溶液は、約500PPMのフェノール類モノマーを含有していた。これを既存の技術により活性汚泥処理をすることにより、フェノール類モノマー含有量を0.1PPM以下にすることが出来、排水として放出した。

【0014】【実施例4】熱硬化性樹脂使用製品廃棄物として、フェノール樹脂成形品（樹脂分 平均50%）を用いた。成形品約10kgを粗碎し最大径約2mm以下とした。100リットル耐圧反応釜に、水約50リットルを入れ十分に攪拌しながら成形品の粗碎物を投入し

た。これを十分に攪拌しスラリー状にした後、反応釜を急速に加熱し内温内圧を400℃、35MPaまで上昇させた。400℃で30分間保った後反応釜を冷却して常温常圧に戻した。この反応溶液を40メッシュのフィルターを用いて分級分離し、これを通らないものは、分析の結果、樹脂分以外の基材であり、再利用あるいは廃棄した。さらにこの反応溶液を200メッシュのフィルターを用いて分級分離し、これを通らないものは、分析の結果、未分解物であり、これを回収して廃棄物分解用原料にフィードバックした。このように浮遊物を分級分離した残りの反応溶液として、フェノール類モノマーを3%含む水溶液が得られた。これを既存の技術により溶媒抽出して粗フェノール類モノマーを得た。得られた粗フェノール類モノマーを用いて既存の技術によりフェノール樹脂の合成を試みたところ、通常フェノール類モノマーを用いた場合と全く特性の変わらないフェノール樹脂が得られた。一方、フェノール類モノマーを溶媒抽出した残りの反応溶液は、約500PPMのフェノール類モノマーを含有していた。これを既存の技術により活性汚泥処理をすることにより、フェノール類モノマー含有量を0.1PPM以下にすることが出来、排水として放出した。

【0015】

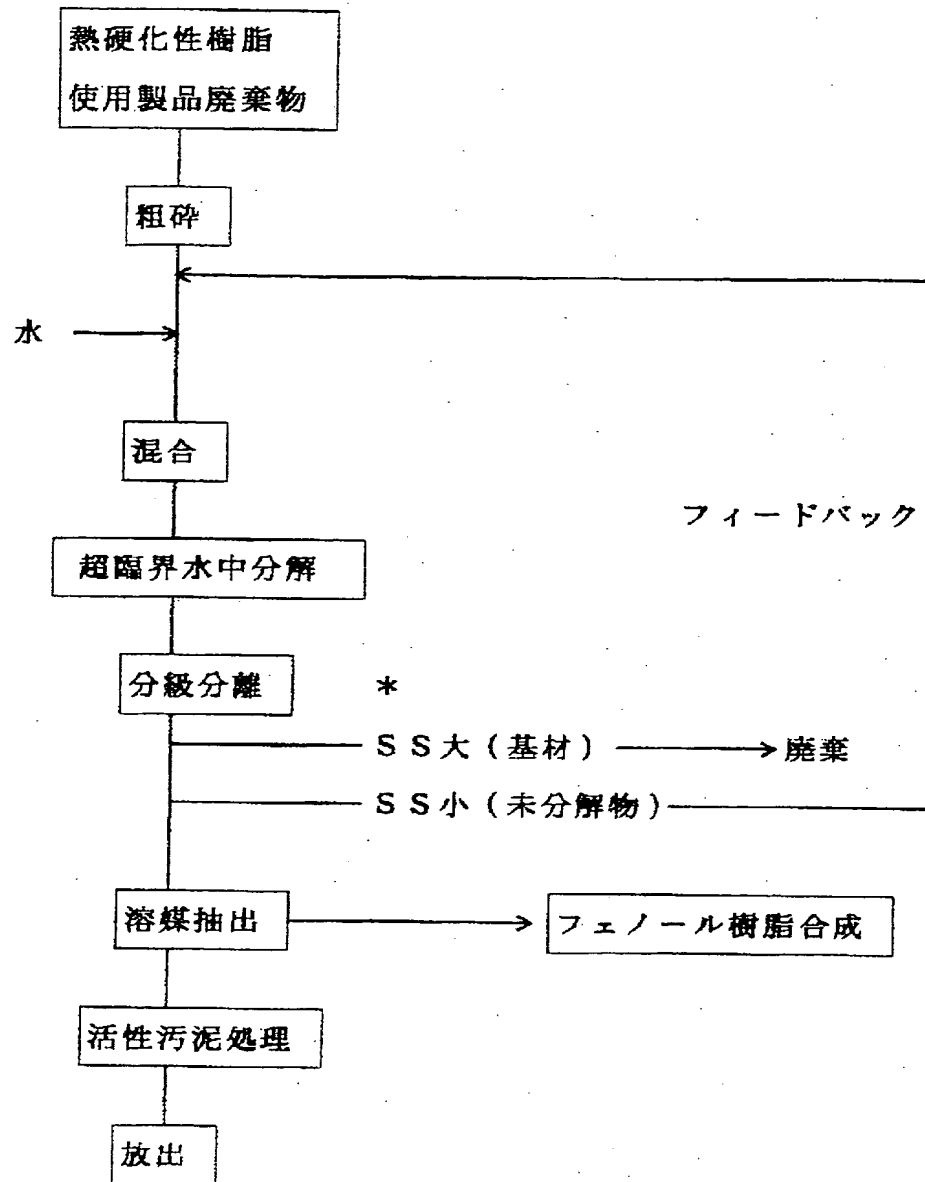
【発明の効果】本発明では、超臨界水又は亜臨界水を反応溶媒として、従来リサイクルの困難であった熱硬化性樹脂を分解した後、得られた低分子化合物を熱硬化性樹脂合成に用いて熱硬化性樹脂をリサイクルすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例の各工程を示すフローチャートである。

【図1】

本発明の概略を示すフローチャート



* S S : SUSPENDED SOLID